

PREPARATION OF CHITOSAN MEMBRANE

Patent Number: JP55081705
Publication date: 1980-06-20
Inventor(s): MIMA SEIICHI; others: 03
Applicant(s):: AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
Requested Patent: ☐ JP55081705
Application Number: JP19780155568 19781216
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D13/04 ; B01D31/00
EC Classification:
Equivalents: JP1076015C, JP56016686B

Abstract

PURPOSE: To obtain a chitosan membrane with appropriate membrane strength, high water permeability and solute permeability suitable for a ultrafilter membrane or a dialysis membrane by a method wherein a membrane is obtained from an acidic aqueous solution containing chitosan and polyethylene glycol is treated by alkali and thereafter washed with water.

CONSTITUTION: A membrane is prepared from an acidic aqueous solution containing chitosan and polyethylene glycol, which is then treated by alkali and washed with water to remove polyethylene glycol. An applied chitosan is obtained by deacetylation of chitin which is a main component of crab or shrimp shell and a chitosan with average deacetylation degree of above about 90% is preferably used. As an acid, an organic acid is preferably used in order to reduce the deterioration of chitosan, and formic acid or acetic acid are preferably used from an economical standpoint. A polyethylene glycol of which an average M.W. is below 4000, preferably 400-2000, is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—81705

⑬ Int. Cl.³

B 01 D 13/04

31/00

識別記号

庁内整理番号

7433—4D

7433—4D

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月20日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ キトサン膜の製造方法

⑯ 特 願 昭53—155568

⑰ 出 願 昭53(1978)12月16日

⑱ 発 明 者 美馬精一

西宮市塩瀬町名塩4827—88

⑲ 発 明 者 見矢勝

池田市緑丘1—7—8

⑳ 発 明 者 吉川暹

池田市五月丘3—4—8

㉑ 発 明 者 岩本令吉

豊中市待兼山町13—6

㉒ 出 願 人 工業技術院長

㉓ 指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所
長

明 細 書

1. 発明の名称 キトサン膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) キトサンとポリエチレングリコールとを含む酸性水溶液を用いて製膜し、得られた膜をアルカリ処理したのち、水で洗浄してポリエチレングリコールを除去することを特徴とするキトサン膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は限外ろ過膜や透析膜として好適なキトサン膜を製造する方法に関する。

限外ろ過膜や透析膜などの分離用膜としては従来から、再生セルロース(キユプロファン)、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールなどが使用され、あるいはその使用が検討されている。これらのうちでセルロース系の膜は透水性はややおちるがバランスのとれた溶質透過性を示し、人

工透析膜として実用化されている。またポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどは透水性はよいが、透水性と溶質透過性とのバランスは良好ではない。

一方、近年透析器の小形化と効率化の要求が高まり、このため膜強度、透水性などがすぐれ、透水性と溶質透過性とのバランスのよい膜の開発が強く望まれていた。

本発明者らはこれらの要求に応じ、膜強度がキユプロファンと同等又はそれ以上で、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどと同等以上の透水性を有し、透水性と溶質透過性とのバランスのよい膜を開発するため鋭意研究を重ねた結果、キトサンとポリエチレングリコールとを含む酸性水溶液を用いて製膜したのち、アルカリ処理し、さらにポリエチレングリコールを水で抽出除去することにより、その目的に適合するキトサン膜を得ることができることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、キトサンとポリエチレング

リコールとを含む酸性水溶液を用いて製膜し、得られた膜をアルカリ処理したのち、水で洗浄してポリエチレングリコールを除去することを特徴とするキトサン膜の製造方法を提供するものである。

キトサンはかにや海老の殻の主成分であるキチンを脱アセチル化して得られるが、従来の方法で得られるものは、通常、キチンの脱アセチル化度は90%以下であり、これ以上高度に脱アセチル化することは困難であった。しかし本発明者らが先に特願昭53-83280号及び特願昭53-84457号で提案した方法によれば、キチンの分子量低下をおさえ、容易に、脱アセチル化度を90%以上にあげることができる。本発明方法においては、このような脱アセチル化度90%以上のキトサンを使用するのが好ましい。

このキトサンは酸性水溶液中にキトサン塩として溶解させる。この際用いる酸としては無機酸及び有機酸のいずれでもよいが、キトサンの劣化を少なくするためには有機酸が好ましく、経済性の面から、ギ酸又は酢酸が好ましい。なお無機の多

— 3 —

い。この場合、異なった分子量の2種以上のポリエチレングリコールを混合して使用するようにしてもよい。またポリエチレングリコールを主成分とし、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどを含有する混合物を用いてもよい。本発明において、平均分子量4000を超えるポリエチレングリコールを用いても目的とする膜を得ることはできるが、キトサンとの相溶性が低下し、得られた膜は、透水性及び溶質透過性は増大するが膜強度が著しく低下する。また平均分子量400未満のものを用いた場合には、透水性及び溶質透過性が不十分な膜しか得られない。この際ポリエチレングリコールを多量に用いると、透水性及び溶質透過性は改善されるが、膜強度が低下し、膜の伸び率も増大し、分離用キトサン膜としては不適当なものしか得られない。

本発明においてポリエチレングリコールの添加量は、目的とする膜の透水性及び溶質の透過性の程度によつて異なるが、キトサン100重量部に對し、200重量部以下の割合で用いるのが好ま

— 5 —

特開 昭55-81705(2)

塩基酸の場合溶解しにくい場合がある。また用いる酸の濃度は、溶解するキトサンの濃度にもよるが、キトサンを溶解した溶液のpHが4以下になる程度が好ましい。例えば酢酸の場合、溶解するキトサンと同重量又はその1.5倍重量程度がよい。

酸性水溶液におけるキトサンの濃度は1.5～3重量%程度が好ましい。キトサンは高分子電解質のため、この酸性水溶液は通常非電解質高分子溶液より粘度が非常に高く、キトサン濃度が5重量%を超えると溶解操作が困難になる。製膜上、キトサンの濃度を高くする必要がある場合には、いったんキトサンを1.5～3重量%程度の濃度で溶解してからそれを濃縮すればよい。

本発明においては、キトサンを溶解させた酸性水溶液にさらにポリエチレングリコールを加えた水溶液を用いて製膜する。このポリエチレングリコールとしては、水に可溶で、平均分子量が4000以下のものが用いられる。特に、膜強度の低下をおさえながら、透水性、溶質の透過性を改善するには、平均分子量が400～2000のものが好まし

— 4 —

しい。ポリエチレングリコールの分子量にもよるが、各種性質のバランスがとれた膜を得るためには50～150重量部の範囲が適当である。

本発明方法においては、このようにして調製したキトサン塩とポリエチレングリコールとを含む水溶液を常法に従つて製膜したのち、アルカリ水溶液で処理してキトサン塩を不溶性のキトサンとし、さらに水又は有機溶媒を含む水溶液で洗浄してポリエチレングリコール、過剰のアルカリ及び副生する塩を抽出除去することにより、透析分離などに用いることができる膜を得ることができる。

本発明方法によれば、適度の膜強度を有し、透水性や溶質の透過性が大きく、かつこれらの性質のバランスのとれたキトサン膜を得ることができ、このようなキトサン膜は人工腎臓用の透析膜や限外ろ過膜などの分離用膜として利用することができる。

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

— 6 —

実施例 1

約 3 cm 以下の大きさに切った精製キチン 5.0 g を 4.7 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液 85.0 g に加え、窒素ガス気流中 60℃ で 2 時間加熱したのち、水酸化ナトリウム水溶液を除き十分水洗した。この操作を 2 回くり返して得られる粗キトサンを 3 重量%濃度酢酸水溶液に溶解し、ガラス板上に製膜して乾燥する。得られた粗キトサン膜を 2 cm × 7 cm の大きさに以下に切つてから、前記と同様の条件で再度脱アセチル化することによつて、95%脱アセチル化されたキトサンを得た。

上記の方法で得たキトサン 0.5 g を蒸留水 3.5 ml の中に 30 分間浸せきしたのち、氷酢酸 0.75 ml と平均分子量 2000 のポリエチレングリコール (PEG 2000) 0.5 g を加えてかきまぜ、キトサンと PEG 2000 を完全に溶解した。次いでこの溶液を、ゴミなどの不溶分を除くため、ろ紙で吸引ろ過したのち、クリーンベンチ内で水平に保つた 20 cm × 20 cm の大きさのガラス板上に流延し、室温で自然乾燥させた。

— 7 —

実施例 2～5

キトサンと PEG 2000 の割合 (重量比でキトサン 100 部に対する PEG 2000 の部数) を変えた以外は、実施例 1 と同じキトサンを用い実施例 1 と同様の方法で、製膜し、アルカリ処理、水洗なども行つて各種キトサン膜を得た。

得られた各種キトサン膜について、湿润時の引張強度、伸び率、吸水率、透水性及びビタミン B₁₂ の透過係数を実施例 1 の場合と同様の方法で測定した。なお参考例 1 として、ポリエチレングリコールを添加しないキトサン膜の緒性質も示した。なお第 1 表中の透水性、透過性において、キュプロファンとの比とは、それらの性質についての値をキュプロファン膜の値で割つた値である。

— 9 —

特開 昭55-81705(3)

ここで得られた PEG 2000 と酢酸を含むキトサン膜を 4 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中にに入れて酢酸を中和する。次に、過剰のアルカリと添加した PEG 2000 を蒸留水で洗浄して析出させて、水に不溶で吸水時の厚さが 3.0～4.0 μ のキトサン膜を得た。

この膜を 25℃ の蒸留水に 5 日間以上浸せきし、吸水率を測定した。また、長さ 4.0 mm、幅 3 mm に切つて湿润時の引張強度及び伸び率を測定した。透水性は膜面積 12.6 cm²、圧力 30.0 mm Hg、測定温度 30℃ で時間に対する水の流出量 (ml/min) を測定した。溶質の透過性の測定はビタミン B₁₂ (V B₁₂) の透過係数を測定して行つた。この透過性の測定は、膜面積 7.07 cm²、かくはん速度 300 r.p.m. で膜の両側の圧力差をなくし、測定温度 30℃ で行つた。

比較のために、市販のキュプロファン膜についても上記緒性質を測定し、上記キトサン膜の結果と合わせて第 1 表に示した。

— 8 —

第 1 表

	PEG2000 添加量 (Parts)	湿潤強度 (Kg/cm)	伸び率 (%)	吸水率 (%)	透水性		透過性	
					(ml/min)	キュプロフ アンの比	VB ₁₂ 透過係数 ($\times 10^{-7}$ cm/sec)	キュプロフ アンの比
実施例 1	100	190	110	180	0.20	1.1	1.9	1.0
" 2	25	370	140	—	0.0062	0.8	2.0	1.0
" 3	50	230	140	200	0.024	1.4	6.7	3.5
" 4	75	190	110	170	0.12	6.7	1.6	8.3
" 5	150	130	150	230	0.093	5.2	2.3	12.3
参考例 1	0	510	140	110	0.0045	0.25	0.38	0.2
キュプロファン	—	たて 270 よこ 100	たて 55 よこ 140	140	0.018	1	1.9	1

— 10 —

実施例 6 ~ 8

平均分子量の異なるポリエチレングリコールを実施例 1 と同じキトサンに同じ割合で添加し、同様の方法で製膜した。得られた膜の諸性質を実施例 1 と同様に測定して得られた結果を第 2 表にまとめて示した。

実施例 9

平均分子量 1000 と 2000 のポリエチレングリコールを重量比で 1 対 1 で混合したものを実施例 1 と同じキトサンに同じ割合で添加し、同様に処理することによって得た膜の諸性質を第 2 表に示した。

第 2 表

	PEG の 平均分子量	湿潤強度 (Kg/cm)	伸び率 (%)	吸水率 (%)	透水性 (ml/min)	透水性		透過性	
						キュプロフ アンの比	VB ₁₂ 透過係数 ($\times 10^{-7}$ cm/sec)	キュプロフ アンの比	VB ₁₂ 透過係数 ($\times 10^{-7}$ cm/sec)
実施例 6	4000	100	—	—	0.21	1.2	2.3	1.2	5.3
" 7	1540	170	140	150	0.049	2.7	1.0	5.3	5.3
" 8	1000	270	180	170	0.037	2.0	1.3	6.8	6.8
" 9	1000+2000 (1:1)	290	160	170	0.071	3.9	1.8	9.5	9.5

— 11 —

実施例 10 ~ 12

精製キチンを水酸化ナトリウム水溶液で処理する場合の温度を100℃、1回の処理時間を1時間とした以外は実施例1と同様にしてキチンを脱アセチル化したところ得られたキトサンの脱アセチル化度は99%であつた。

このようにして得られたキトサン100重量部とトリエチレングリコール(TEG)、平均分子量400のポリエチレングリコール(PEG 400)又は平均分子量1000のポリエチレングリコール(PEG 1000)100重量部とを用いて実施例1と同様にして製膜した。このようにして得た膜の性質を実施例1と同様の方法で測定し、第3表に示した。なお参考例として、何も添加しない99%脱アセチル化されたキトサンのみの場合の膜物性も第3表に示した。

- 13 -

第 3 表

	添 加 物	湿潤強度 (Kg/cm)	伸び率 (%)	吸水率 (%)	透 水 性		透 過 性	
					(ml/min)	キユプロフ ンとの比	V _{B12} 透過係数 ($\times 10^{-7}$ cm/sec)	キユプロフ アンとの比
実施例10	TEG	220	180	140	0.022	1.2	1.0	0.53
" 11	PEG400	210	150	160	0.027	1.5	1.3	0.68
" 12	PEG1000	140	140	160	0.040	2.2	2.4	1.3
参考例2	—	350	160	110	0.0032	0.18	0.32	0.017

- 14 -